

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-095545

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

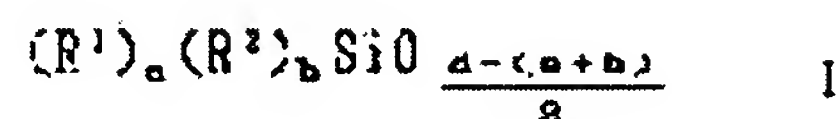
(51)Int.Cl. G03G 15/20
C08K 5/54
C08L 27/12
C08L 83/05
C08L 83/07

(21)Application number : 04-118992 (71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD
(22)Date of filing : 12.05.1992 (72)Inventor : FUJIMOTO TETSUO
HARADA TAKEMI

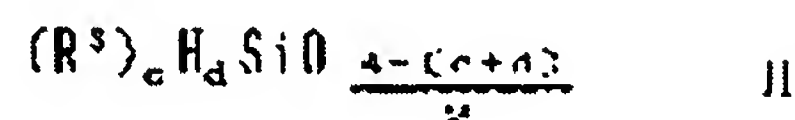
(54) SILICONE RUBBER ROLLER FOR HEAT FIXATION

(57)Abstract:

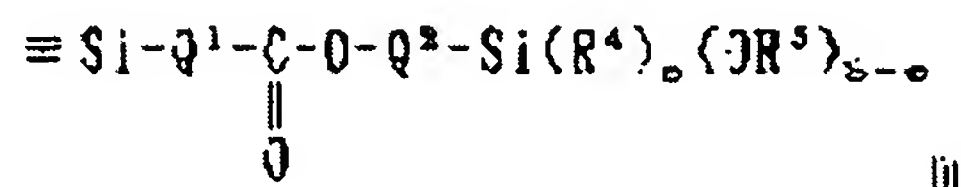
PURPOSE: To enhance the bonding performance between an inner and an outer layer and provide excellent durability by interposing a specific silicone rubber layer between the inner layer consisting of a thermo-setting silicone rubber molding and the outer layer consisting of a fluoric resin tube.



CONSTITUTION: An inner layer consisting of a thermo-setting silicone rubber molding is provided at the periphery of a roller core shaft while an outer layer consisting of a tube of fluoric resin is provided as enclosing the outside circumference of the inner layer, and between these two layers a silicone rubber layer



consisting of (A)-(D) is interposed, where (A) is polyorgano-siloxane containing two constituent units



given by Exp. I in one molecule and having a specific viscosity, (B) is polyorgano-hydrodiene-siloxane including constituent unit given by Exp. II and having three hydrogen atoms coupled with silicon atom in one molecule, (C) is compound selected among bromine-silicon compound, etc., including radical given by Exp. III in one molecule, and (D) is platinum compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.10.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2922712

[Date of registration] 30.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-18031

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 12.11.1998

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-95545

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月 8 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/20	1 0 3			
C 0 8 K 5/54				
C 0 8 L 27/12				
83/05				
83/07	L R P	8319-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)				
(21)出願番号	特願平4-118992		(71)出願人	000221111
(22)出願日	平成 4 年(1992) 5 月12日			東芝シリコン株式会社
				東京都港区六本木 6 丁目 2 番31号
			(72)発明者	藤本 哲夫
				東京都港区六本木 6 丁目 2 番31号 東芝シリコン株式会社内
			(72)発明者	原田 武美
				東京都港区六本木 6 丁目 2 番31号 東芝シリコン株式会社内
			(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54)【発明の名称】 熱定着用シリコンゴムローラ

(57)【要約】

【目的】 ローラ芯軸に外周に設けられた加熱硬化型シリコンゴム成形体よりなる内層と、該内層の外周を被覆するフッ素樹脂製チューブよりなる外層とを具備する熱定着用シリコンゴムローラにおいて、上記内層と外層との間の接着性を高め、耐久性に優れた熱定着用シリコンゴムローラを提供する。

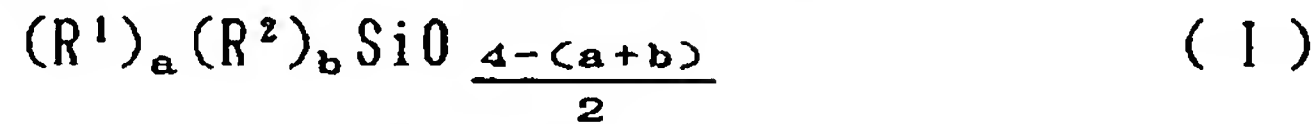
【構成】 ローラ芯軸に外周に設けられた加熱硬化型シリコンゴム成形体よりなる内層と、該内層の外周を被覆するフッ素樹脂製チューブよりなる外層との間に特定の組成からなるシリコンゴム層を介在させたことを特徴とする熱定着用シリコンゴムローラ。

1

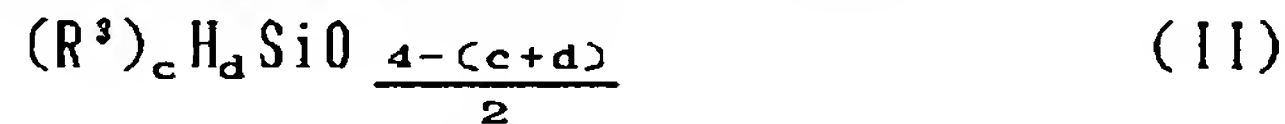
2

【特許請求の範囲】

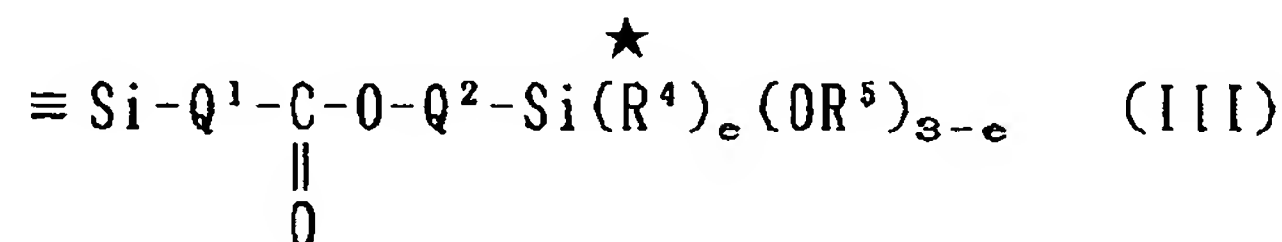
【請求項1】 ローラ芯軸に外周に設けられた加熱硬化型シリコンゴム成形体よりなる内層と、該内層の外周を被覆するフッ素樹脂製チューブよりなる外層とを具備する熱定着用シリコンゴムローラにおいて、上記内層*



(式中、R¹はビニル基を表し、R²は脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し、aは1または2を表し、bは0、1または2を表す。ただし、a+bは1~3である)で示される構成単位を分※



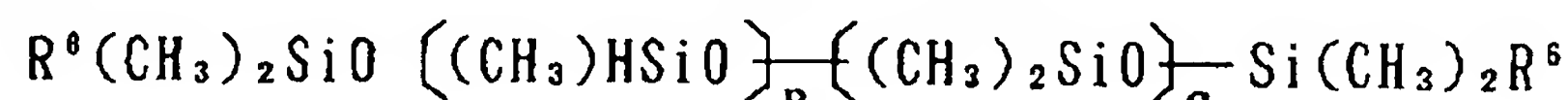
(式中、R³は置換または非置換の1価の炭化水素基を表し、cは0、1または2を表し、dは1または2を表す。ただし、c+dは1~3である)で示される構成単位からなり、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、



(式中、Q¹およびQ²は2価の炭化水素基を表し；R⁴およびR⁵は炭素数1~4の1価の炭化水素基を表し；eは0または1を表す)で示される基を1分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物およびアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤から選ばれた化合物、0.1~10重量部

(D) 白金系化合物

☆



(式中、R⁶は水素原子またはメチル基を示し、pは1~100(ただし、二つのR⁶がともにメチル基のときpは3~100)、qは0~100の整数を示す)で表される化合物である請求項1記載の熱定着用シリコンゴムローラ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は熱定着部に使用されるシリコンゴムローラに関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】乾式電子写真法において転写ドラムから紙等の支持体上に転写されるトナー粉末像を支持体上に定着させる方法としては、支持体を加熱ローラと加圧ローラとの間に通してトナー粉末像を支持体上に加熱、加圧することにより定着させる方法が採用されている。この方法においては、未定着のトナー粉末が加圧ローラに付着しやすいことから、トナー粉末との離型性のよい加圧ローラが要求されており、従来、このような加圧ローラのゴム層としてシリコンゴムが使用されている。このシリコンゴム製ローラは、比較

*と外層との間に少なくとも以下の(A)~(D)からなるシリコンゴム層を介在させたことを特徴とする熱定着用シリコンゴムローラ。

(A) 一般式

【化1】

※子中に少なくとも2個有し、25℃における粘度が500~500,000cPであるポリオルガノシロキサン 100重量部

(B) 一般式

【化2】

★成分(A)中のR³1個に対してケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.5~4.0になる量

(C) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個と、次式

【化3】

☆ (A)成分に対して白金原子として1~100ppmとなる量

【請求項2】 フッ素樹脂製チューブが、四フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体からなる請求項1記載の熱定着用シリコンゴムローラ。

【請求項3】 (B)のポリオルガノハイドロジェンシロキサンが、次式

【化4】

的非粘着性(離型性)に優れているが、紙送りの回数の増加に伴って、トナーなどによってロール表面が汚れ、それが画質にも悪影響を及ぼすという欠点があった。このような欠点を解消するため、シリコンゴムの表面にフッ素樹脂を被覆する方法がとられているが、この種のロールにおいては、紙送りの回数増加に伴い、シリコンゴムとフッ素樹脂とが剥離するという致命的欠点があった。

40 【0003】

【発明の目的】本発明は、上記問題を解決し、ローラ芯軸に外周に設けられた加熱硬化型シリコンゴム成形体よりなる内層と、該内層の外周を被覆するフッ素樹脂製チューブよりなる外層とを具備する熱定着用シリコンゴムローラにおいて、上記内層と外層との間の接着性を高め、耐久性に優れた熱定着用シリコンゴムローラを提供することを目的とする。

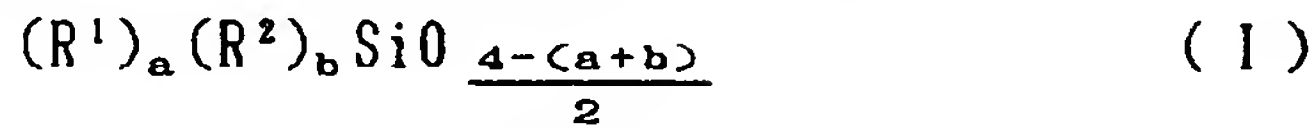
【0004】

【発明の構成】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、内層と外層との間に特定のシリコン

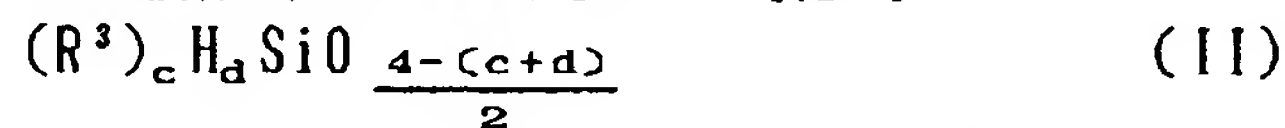
50

ゴム層を介在させることが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

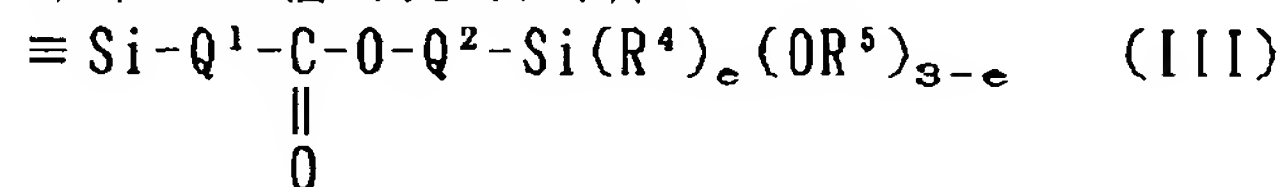
【0005】即ち本発明は、ローラ芯軸に外周に設けられた加熱硬化型シリコンゴム成形体よりなる内層と、該内層の外周を被覆するフッ素樹脂製チューブよりなる外層とを具備する熱定着用シリコンゴムローラにおい*



【0007】(式中、R¹はビニル基を表し、R²は脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し、aは1または2を表し、bは0、1または2を表す。ただし、a+bは1~3である)で示される構成単位を分子中に少なくとも2個有し、25°Cにおける※



【0009】(式中、R³は置換または非置換の1価の炭化水素基を表し、cは0、1または2を表し、dは1または2を表す。ただし、c+dは1~3である)で示される構成単位からなり、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、成分(A)中のR¹1個に対してケイ★



【0011】(式中、Q¹およびQ²は2価の炭化水素基を表し；R⁴およびR⁵は炭素数1~4の1価の炭化水素基を表し；eは0または1を表す)で示される基を1分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物およびアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤から選ばれた化合物、0.1~10重量部

(D) 白金系化合物

(A) 成分に対して白金原子として1~100ppmとなる量以下、本発明の熱定着用シリコンゴムローラの構成について説明する。本発明に用いるローラの金属芯金は、機械的強度が十分であれば、鉄、アルミニウム、ステンレス鋼等いずれの材質のものでもよく、またプライマー処理されたものであってもよい。本発明に用いる内層の加熱硬化型シリコンゴムは、特に限定されるものではなく、この種のゴムローラに従来より用いられている付加反応型液状シリコンゴム、ミラブル型シリコンゴム、ミラブル型シリコンゴムスポンジ等を使用することができる。

【0012】本発明で使用するフッ素樹脂の例としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられ、熱収縮チューブ、フィルムなどの形で入手できる。フッ素樹脂製チューブにおいては、その内面をナトリウム・ナフタレン法、スパッタエッチング法、コロナ放電処理法

*て、上記内層と外層との間に少なくとも以下の(A)~(D)からなるシリコンゴム層を介在させたことを特徴とする熱定着用シリコンゴムローラである。

(A) 一般式

【0006】

【化5】

※粘度が500~500,000cPであるポリオルガノシロキサン100重量部

(B) 一般式

【0008】

【化6】

★素原子に結合した水素原子の個数が0.5~4.0になる量

(C) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個と、次式

【0010】

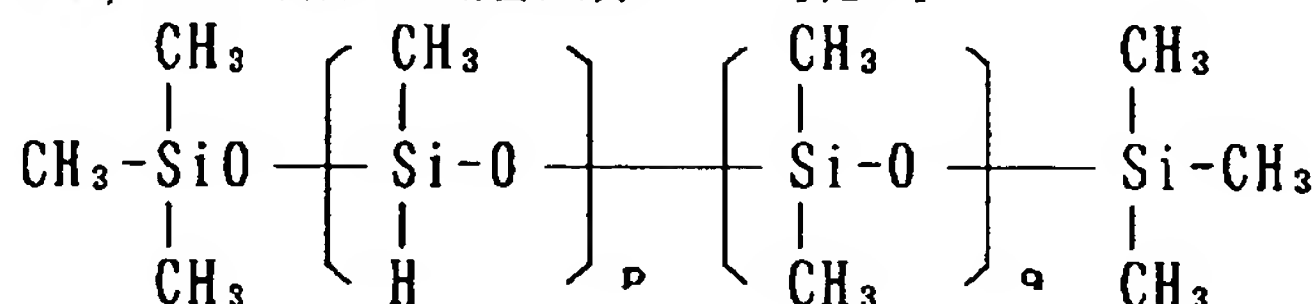
【化7】

などにより処理されたものがシリコンゴムとの接着をより強固にし、有用であり、なかでも四フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体からなるものが、接着性、耐熱性に優れており、有用である。

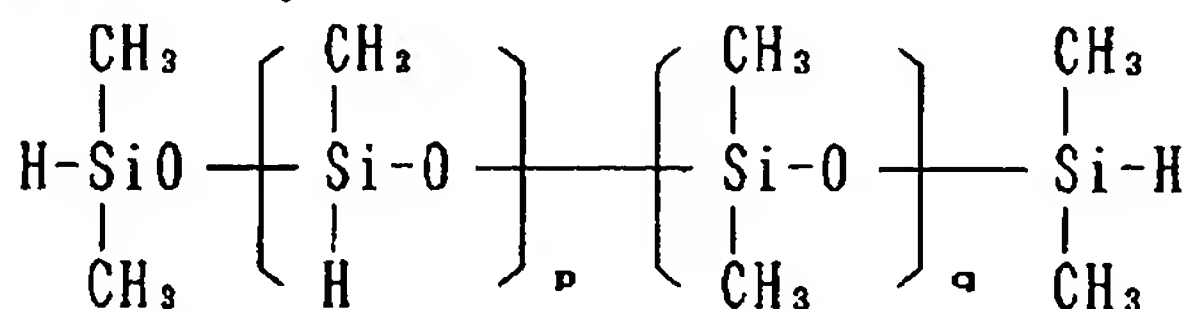
【0013】本発明のローラは、例えば以下の工程により製造される。まず、金属芯金の外周へ加熱硬化型シリコンゴムの被覆層を形成する。この場合、一般的には円筒状金型内に予めプライマー処理された金属芯金をセットし、付加反応液状シリコンゴムあるいはミラブル型シリコンゴムを注入ないしトランスファー成形する。こうして得られたシリコンゴムローラ表面に、前記の成分(A)~(D)からなるシリコンゴム組成物を塗布したうえ、フッ素樹脂製チューブを被覆し、加熱処理を施すことにより目的とするローラが得られる。ここで用いるシリコンゴム組成物は、加熱硬化型シリコンゴム成形体(内層)とフッ素樹脂(外層)とを強固に接着せしめ、熱定着ローラとして耐久性に優れ、長期間の寿命を得るために、上述の組成のものに限定される。

【0014】本発明に用いる成分(A)のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合したビニル基R¹を含有する式(I)で示される構成単位を1分子中に少なくとも2個有するものである。かかるポリオルガノシロキサンとしては、直鎖状若しくは分岐状のいずれも用いることができ、またこれらの混合物を用いることもできる。脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の

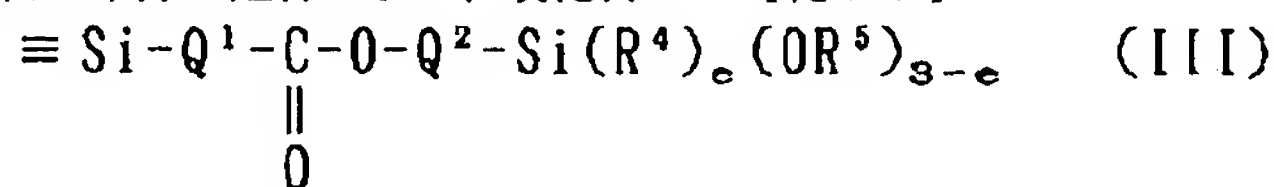
炭化水素基 R^2 としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシルなどのアルキル基；フェニルのようなアリール基； β -フェニルエチル、 β -フェニルプロピルのようなアラルキル基；更には、クロルメチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルなどの置換炭化水素基を挙げることができる。これらの基のうち、ポリオルガノシロキサン合成が容易で、しかも硬化後に良好な物理的性質を保つ上で必要な重合度を与え、かつ硬化前においては低い粘度を与えるという点から、炭化水素基 R^2 としてはメチル基が最も好ましい。このような式(1)で示される構成単位は、ポリオルガノシロキサンの分子鎖末端または分子鎖中のいずれに存在していてもよいが、硬化物に優れた機械的特性を付与するためには、少なくとも一方の分子鎖末端に存在することが好ましい。また成分(A)のポリオルガノシロキサンは、25°Cにおける粘度が500~500,000cPであり、特に1,000~200,000cPであることが好ましい。粘度が500cP未満の場合は、硬化物に十分な伸びや弾性を付与することが困難であり、また500,000cPを超える場合は成*



【0017】(ただし、 p は3~100、 q は0~100の整数を示す)で表され、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が分子量の0.5~1.6重量%の範囲である直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。 ※



【0019】(ただし、 p は1~100、 q は0~100の整数を示す)で表され、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が分子量の0.5~1.6重量%の範囲である直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。本発明の組成物における成分(B)の配合量は、成分(A)中のビニル基1個に対して、成分(B)中のケイ素原子に結合した水素原子の数が0.5~4.0個、好ましくは1.0~3.0個となるような量である。水素原子の数が0.5個未満である場合は、組成物の硬化が十分に進行せず、硬化★



【0022】(式中、 Q^1, Q^2, R^4, R^5 および e は前述のとおり)で表される基を1分子中に少なくとも1個有するもので、通常、シラン誘導体またはポリシロキサン誘導

* 形加工時における作業性の低下を来す。

【0015】本発明で用いる成分(B)のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、上記一般式(II)で示される構成単位からなり、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも3個有するものである。式中、 R^2 としては、例えば上記した一般式(I)中の R^2 において例示したものと同様なものを挙げることができるが、合成の容易さの点からメチル基が最も好ましい。また、このポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、合成の容易さや、取り扱いの容易さから25°Cにおける粘度が1~10,000cPであることが好ましい。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、直鎖状、分岐状若しくは環状の重合体またはこれらの混合物を用いることができるが、加熱硬化型シリコンゴム成形体をフッ素樹脂を強固に接着せしめるという点で、以下のa、bで示される化合物が好ましい。

a. 次式:

【0016】

【化8】

※ b. 次式:

【0018】

【化9】

★後の硬度が低下し、また水素原子の数が4.0個を超える場合には、硬化後の硬化物の物理的性質が低下する。

【0020】本発明に用いられる(C)の有機ケイ素化合物は、本発明のシリコンゴム組成物に優れた接着性を付与する、本発明の必須成分である。これはケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも1個有するとともに、さらに、次式

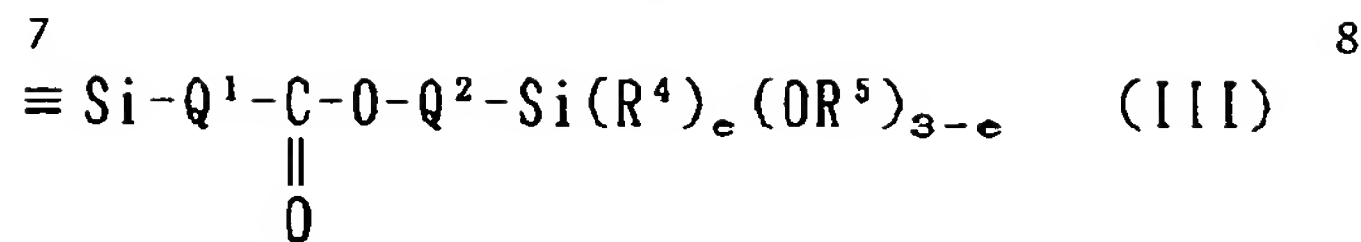
【0021】

【化10】

体であるが、合成のしやすさからは、Si-H結合と

【0023】

【化11】



【0024】が別個のシロキサン単位に含まれるポリシロキサン骨格をもつものであることが好ましい。Q¹は合成の容易さと耐加水分解性から、炭素原子数2個またはそれ以上の炭素鎖からなる炭化水素基、特に一般式

【0025】

【化12】



【0026】(式中、R⁷は水素原子またはメチル基から選ばれる1価の基を示す)で表されるものが好ましい。またQ¹は耐加水分解性から、炭素原子数3個またはそれ以上の炭素鎖からなる炭化水素基、特にプロピレン基が好ましい。R¹およびR²としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が例示されるが、良好な接着性を与える点では、メチル基およびエチル基が好ましい。このような側鎖を含むシロキサン単位は、分子中の一部Si-H結合にアクリル酸またはメタクリル酸のトリアルコキシないしジアルコキシシリルプロピルエステルを付加せしめるなどの方法で合成することができる。このような有機ケイ素化合物のシロキサン骨格は、環状でも鎖状でもよく、あるいは両者の混合物でもよいが、合成の容易さから、環状ポリシロキサン骨格をもつものが最も好ましい。環状の場合、合成の容易さから、シロキサン環を形成するケイ素原子の数は3~6個、好ましくは4個のものが用いられる。鎖状の場合分子量が大きいと粘度が高くなって合成や取り扱いに不便になるので、シロキサン鎖を形成するケイ素原子は2~20個、好ましくは4~10個のものが用いられる。(C)成分のもう一方であるアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤は、上記有機ケイ素化合物と同様に本発明組成物に接着性を付与するための成分である。かかる成分としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシランが例示される。(C)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.1~10重量部である。(C)成分の配合量が0.1重量部未満であるとゴム状弾性体が自己接着性に欠けたものとなり、10重量部を超えるとゴム状弾性体の弾性が低下する。

【0027】本発明で用いる成分(D)の白金系化合物

は、成分(A)中のビニル基と、成分(B)中のヒドロシリル基との間の付加反応を促進させる触媒成分である。このような白金系化合物としては、例えば白金単体や塩化白金酸、白金-オレフィン錯体または白金-アルコール錯体などの白金配位化合物などを挙げることができる。成分(D)の配合量は、成分(A)に対して白金原子として1~100ppmであり、好ましくは2~50ppmである。配合量が1ppm未満の場合は、ゴムの十分な硬化を達成することができず、また100ppmを超えて配合してももはやそれ以上の硬化速度の効果的な向上は得られない。

【0028】

【発明の効果】本発明のローラは、内層のシリコーンゴムと外層のフッ素樹脂との接着耐久性に優れるため、熱定着用ローラとして有用である。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」を表し、また粘度は25℃における値を表す。

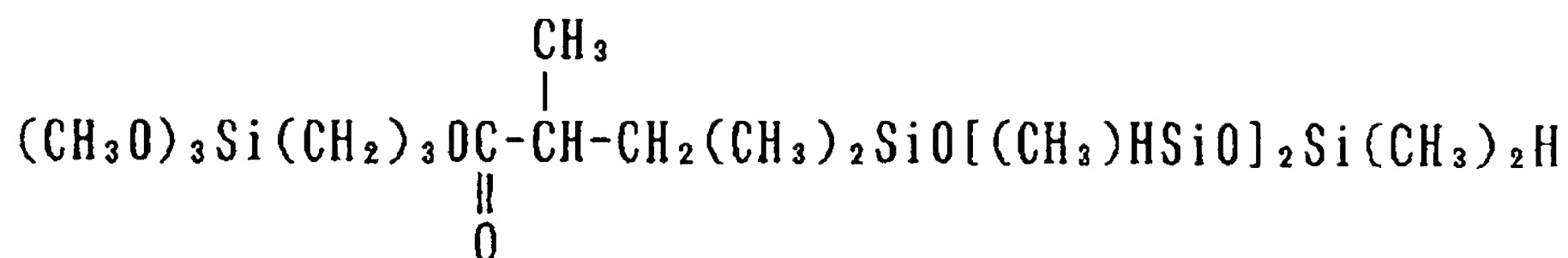
<調製例1>粘度が10,000cPの分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンベースオイル100部、両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたケイ素原子に結合した水素含有量が0.90重量%で粘度25cPの直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン3部、煙霧質シリカ20部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を白金原子としてベースオイルに20ppmになるように混合し、均一に分散させて、シリコーンゴム組成物1を調製した。

【0030】<調製例2>粘度が50,000cPの分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンベースオイル100部、両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたケイ素原子に結合した水素含有量が1.02重量%で粘度が30cPの直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン2部、煙霧質シリカ10部、下記の有機ケイ素化合物Aを5部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を白金原子としてベースオイルに30ppmになるように混合し、均一に分散させてシリコーンゴム組成物2を調製した。

【0031】有機ケイ素化合物A

【0032】

【化13】



【0033】＜調製例3＞調製例1において、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3部を用いる以外は、同様にしてシリコーンゴム組成物3を調製した。

【0034】実施例1

直径8mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に加熱硬化型シリコーンゴムTSE270-4U（商品名、東芝シリコーン（株）製）をロール外径28mm×長さ250mmの円筒状に成形硬化させる。さらにその表面に調製例1のシリコーンゴム組成物1を厚さ0.1mmになるように均一に塗布した後、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体の熱収縮チューブを40μmの厚さで被覆し、120℃で30分間加熱硬化させ、ロールを作製した。このロールの実装試験を行うために、このものをPPC複写機 20の定着ロールとして組み込み、ロール間圧力3kgf/cm²で10万枚の複写を行ったところ、ロール自身になんの異常もみられず、良好な複写物が得られた。

【0035】実施例2

直径8mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に加熱硬化型シリコーンゴムTSE3402（商品名、東芝シリコーン（株）製）をロール外径28mm×長さ250mmの円

筒状に成形硬化させる。さらにその表面に調製例2のシリコーンゴム組成物2を厚さ0.2mmになるように均一に塗布した後、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体の熱収縮チューブを40μmの厚さで被覆し、120℃で30分間加熱硬化させ、ロールを作製した。このロールの実装試験を行うために、このものをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、ロール間圧力3kgf/cm²で5万枚の複写を行ったところ、ロール自身になんの異常もみられず、良好な複写物が得られた。

【0036】比較例1

実施例1において、シリコーンゴム組成物1の代わりに縮合反応型1成分系シリコーンシーラントTSE370（商品名、東芝シリコーン（株）製）を用いる以外は、同様にしてロールを作製、実装試験を行ったところ、8千枚目で異常音とともに紙づまりが発生した。ロール自身、表面のフッ素チューブが大部分剥離していた。

【0037】比較例2

実施例2において、シリコーンゴム組成物2の代わりに調製例3のシリコーンゴム組成物3を用いる以外は、同様にしてロールを作製、実装試験を行ったところ、2万8千枚目で異常音とともに紙ジワが発生した。ロール自身、表面のフッ素チューブが一部剥離していた。